

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168021

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C07C 49/04
B01J 23/44
C07B 35/02
C07C 5/08
C07C 11/02
C07C 29/17
C07C 33/025
C07C 45/62
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-305210

(71)Applicant : F HOFFMANN LA ROCHE AG

(22)Date of filing : 07.11.1997

(72)Inventor : JANSEN MICHAEL
REHREN CLAUS

(30)Priority

Priority number : 96 96118038 Priority date : 11.11.1996 Priority country : EP

(54) CATALYTIC HYDROGENATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for hydrogenating an organic compound while keeping a high space time yield and a long term stability of catalytic activities by reacting the organic compound in the presence of a metal glass (a catalyst of an amorphous metal alloy) under a condition near the critical state or in a supercritical state.

SOLUTION: An amorphous structure of a metal glass is accomplished by shock cooling and a typical composition thereof suitable for hydrogenation of an organic compound is Pb₈₁Si₁₉, etc. The catalytic activities of the metal glass can be enhanced by using the metal glass within a range of 5-400 bar (0.5-40MPa) of a hydrogen partial pressure in the hydrogenation reaction without causing hydrogen embrittlement of the catalyst. Supercritical carbon dioxide having good ability for dissolving not only hydrogen but also many organic compounds is preferably used as a solvent. The hydrogenation can be performed by using a fixed bed reactor, in which the hydrogen can be used in counter current or parallel current, and thereby the reactor is suitable for a continuous hydrogenation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168021

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

FI

C O 7 C 49/04

C O 7 C 49/04

E

B O I J 23/44

B O I J 23/44

X

C 0 7 B 35/02

C 0 7 B 35/02

C O 7 C 5/08

C O 7 C 5/08

11/02

11/02

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-305210

(22)出願日 平成9年(1997)11月7日

(31)優先權主張番号 96118038.7

(32)優先日 1996年11月11日

(33)優先権主張国 ヨーロッパ特許庁 (E P)

(71)出願人 591003013

エフ・ホフマン-ラ ロシユ アーゲー

F. HOFFMANN-LA ROCH

E AKTIENGESSELLSCHAFT

T

スイス・シーエイチ-4070バーゼル・グレ

ンツアーヘルストラツセ124

(72)発明者 ミッシェル・ジャンセン

フランス国、エフ-68870 バルテンハイ

ム、リュ・デ・リラ、4

(74)代理人 弁理士 津国 肇 (外3名)

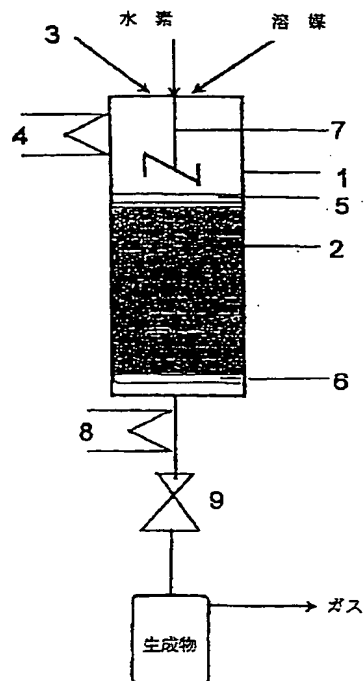
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒的水素化

(57) 【要約】

【課題】 有機化合物を非一多孔性触媒を用いて接触水素化する方法を提供すること。

【解決手段１】 非晶質金属合金の触媒上かつ溶媒中で、有機化合物を接触水素化する方法であって、溶媒の近一臨界条件又は超臨界条件下に水素化を実施することを特徴とする方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質金属合金の触媒上かつ溶媒中で、有機化合物を接触水素化する方法であって、溶媒の近一臨界条件又は超臨界条件下に水素化を実施することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、溶媒の近一臨界条件又は超臨界条件下に、非晶質金属合金の触媒上で有機化合物を接触水素化する方法に関する。

【0002】非晶質金属合金は、当分野において金属ガラスとしても知られている。それらは、例えば冷却され、回転している銅の輪の上で熔融合金を衝撃冷却することにより製造することができる。回転している銅の輪の表面及び厳密な工程条件により、金属の薄いリボン（平滑な銅表面の場合）又は薄片様一粒子、いわゆる薄片（粗い銅表面の場合）が得られる。金属リボン又は薄片の厚さは、5～50 μmの範囲、好適には10～30 μm、特に約20 μmである。大きな層厚の場合に、熱は、十分速く消散できないので、厚さの増大と共に増大した結晶合金構造が形成する。

【0003】得られた金属ガラスは、非一多孔性である。これらの表面は、したがって、専らそれらの外側の幾何学的な表面に従い形成される。この表面は、20 μmの、金属リボン又は薄片の特に好適な厚さの場合には、たった約0.5 m²/gである。一方において、例えば活性化されたニッケル粉末触媒は、100 m²/gを超える金属比表面を有し、活性炭上に担持された非常に分散されたパラジウム触媒は、40 m²/gを超える金属比表面を有する。

【0004】小さな金属表面のために、金属ガラスは、これまで工業的方法の触媒として用いらなかった。しかしながら、これらの触媒活性は、精力的に研究されている。高い交替頻度（反応中心及び時間当たりの活性）は、非常に高い頻度で見い出されている。金属ガラス上の触媒の技術水準の概略は、Springerによる1994年出版の「Topics in Applied Physics」Vol. 72., p121-162, Ed. H. Beck and H.-J. Guentherodt中のA. Baikerによる「Glassy Metals in Catalysis」の論文に見い出されている。

【0005】とりわけ、金属ガラスは、例えば90～450 °Cの範囲の温度、10 bar未満の気体圧力下で、窒素、エテン又はブタジエン（ヨーロッパ特許0173088B1）の水素化のような多くの水素化反応を触媒することができる。

【0006】触媒活性は、金属ガラスのそれぞれの合金組成に依存する。例えば、Pd₈₁Si₁₉ガラスは、アルキンのアルケンへの選択的水素化に特に適切であることが見い出されている（A. Molnar, G.V. Smith and M. Bartok; J. Catal. 101, 67-72(1986)）。これらの水素化は、室温及び大気水素圧で行われた。

【0007】接触水素化のための金属ガラスの基本的な安定性の代わりに、それらの製造の間、金属表面の表面での、小さな金属表面、低い熱安定性及び安定なオキシド層の形成は、しかしながら、工業的方法においてのそれらの用途のために厳しい障害であるように思われる

（D. Gasser and A. Baiker, Applied Catalysis, 48, 279-294(1989)）。更に、水素の働きは、金属ガラスを壊れやすくさせ、最後にはそれらを粉砕する。

【0008】本発明の目的は、金属ガラス上で有機化合物の接触水素化のための工業的方法を提供することであり、それは、工業的水素化の方法で金属ガラスを用いるための技術水準から知られている障害を克服し、高い空一時収量及び触媒活性の長時間安定性をもたらす。

【0009】この目的は、金属ガラス（非晶質金属合金の触媒）の存在下及び溶媒の近一臨界又は超臨界条件〔一般的により知られた用語「近一臨界」及び「超臨界」のために、例えば「High Pressure Chemical Engineering」p191-197, Ed. Ph. Rudolf von Rohr and Ch. Trepp, Elsevier Science B.V. 1996 中の「Interaction of Density, viscosity and Interfacial Tension in Countercurrent Extraction with Near-Critical Fluids」の文献及びそこに採用されている文献参照〕で、有機化合物の水素化を行うことにより達成することができる。本発明の方法は、したがって、非晶質金属合金の触媒上かつ溶媒中で有機化合物を接触水素化する方法であり；この方法は、溶媒の近一臨界又は超臨界条件下に水素化を行うことを含む。

【0010】好適には、この水素化は、水素分圧5～400 bar（0.5～40 MPa）で行われる。

【0011】従来用いられている反応温度は、室温～300 °Cの範囲にあり、それらは、そのために相当する従来の水素化の場合に用いられているそれらに類似である。

【0012】共融の融点を有する合金混合物からの金属ガラスは、本発明の方法で触媒として用いられる。この共融物は、合金混合物の知られた相図（phase diagram）から見い出すことができる。金属ガラスの非晶質構造は、上述したように、合金熔融物の衝撃冷却により達成される。パラジウム、鉄、銅、ニッケル及びバナジウムの群からの金属、並びにチタニウム、ジルコニウム、シリコン、ゲルマニウム、ニオブウム、ホウ素、リン、アンチモン及びビスマスの群からの金属の合金が、好ましく用いられる。

【0013】金属ガラスは、合金組成物の共融物に相当する合金組成物の場合に得られるか、又はそれらの共融混合物に非常に近接してもたらされることが知られている。本発明の方法で用いることができる好適な合金の典型的な組成物は、Pd₈₁Si₁₉、Fe₇₄Zr₂₆、Fe₉₁Zr₉、Ni₆₄Zr₃₆、Ni₆₄Ti₃₆及びFe₈₁B₁₉である。Pd₈₁Si₁₉は、用いられる特に好適な非晶質金

属合金である。用いられる合金の活性な組成物は、それらの理想的組成から最も多くて約2% (±2%) 逸脱している。最も大きい逸脱の場合に、結晶領域の増大する含量を有する金属ガラスの危険がある。

【0014】本発明の範囲において、小さな金属表面に代えて、空一時収率が実質的に大きな金属表面を有する従来の担体触媒で達成しうる値に等しいか又はそれよりもよい可能性が存在するように、5 bar (0.5 MPa) を超える値に水素分圧を増大させることにより、それにより驚くべきことに恐れられている水素脆化は起こらないようにして、金属ガラスの触媒活性を、増大させることが見い出されている。上述したように、水素分圧は、好適には400 bar (40 MPa) を超えない。

【0015】本発明の方法の実施のために、金属ガラスは、リボン又は薄片の形態で用いることができる。薄片の形態での使用が好ましい。薄片及びリボンの両方は、好都合には5~50 μm、好適には10~30 μm の範囲、特に約20 μm の層厚を有する。十分に非晶質である金属合金は、衝撃冷却での不十分な急速熱消のために50 μm の厚さを超えては得られない。好適には、0.5~30 mm² の平均範囲を有する薄片が用いられる。そのような薄片は、金属ガラスの製造の間に得られるか、又はリボンからの引き続く粉碎により得ることができる。

【0016】本発明の方法の実施において、溶媒の適切な選択は、水素化されるべき遊離体 (educt) 化合物に依存する。そこでは、特に、ベンゼン、トルエン、プロパン若しくはブタンのような芳香族及び脂肪族炭化水素類；二酸化炭素；メタノール若しくはメタノールのようなアルコール類；又はその混合物を用いることができる。

【0017】超臨界二酸化炭素〔臨界温度約31°C及び臨界圧力約73 bar (7.3 MPa)〕は、場合によりプロパン又はブタンとの混合物として、この方法の溶媒として好適に用いられる。ドイツ特許公開 (DOS) 4405029A1 によれば、超臨界二酸化炭素は、水素化反応に顕著な特性を有している。それは、水素ばかりでなく多くの有機化合物を良好に溶解する能力を有している。その臨界状態で、比較的高い密度で低い粘性を有している。反応器を通して移動の後、それは、一般的に、環境汚染なしに脱圧により簡単な操作で生成物から分離することができ、再利用することができる。

【0018】他の観点として、従来の方法から知られている技術を、用いることができる。したがって、水素化は、固定床反応器で実施することができ、それにより、水素化は、水素を対流又は平行流で用いることができる。この方法は、好適には連続水素化のために用いることができる。

【0019】本発明の方法は、有機化合物でのすべての従来の水素化反応において用いることができる。非選択

的ばかりでなく選択的水素化反応を、この方法で実施することができる。脂肪酸の二重結合の選択的又は完全水素化、脂肪酸の脂肪族アルコールへの水素化、芳香族化合物の環水素化、及びアルキンのアルケンへの全く一般的な選択的水素化は、例である。本発明の方法は、好適には3, 7, 11, 15-テトラメチル-1-ヘキサデシン-3-オール (デヒドロイソフィートール) の3, 7, 11, 15-テトラメチル-1-ヘキサデシン-3-オール (イソフィートール) への水素化に用いられる。

【0020】すべての金属ガラスは、ほとんどの反応に対して同様に適切である。特定の反応に対する触媒活性は、選択された金属合金の組成に依存している。したがって、例えばPd₈₁Si₁₉の組成を有する金属ガラスは、この技術状態でパラジウム触媒が用いられるすべての水素化に非常に適切である。それらの例は、アルキンのアルケンへの選択的水素化である。従来の触媒からも知られているように、この金属触媒は、選択性を増大させるために場合により被毒させることができる。鉛及び硫黄化合物、例えば酢酸鉛又は1, 2-ビス-(2-ヒドロキシエチルチオ)エタンが、単独若しくは組み合わせでこの目的のためにしばしば用いられる。

【0021】鉛化合物は、アルキンのアルケンへの選択的水素化のために本発明により用いられるパラジウム含有触媒の被毒のために特に適切であり、一般的にこの目的のための好適な被毒化合物である。取り込まれる鉛 (鉛原子、Pb) の量は、表面上のパラジウム原子の数に関連し；約2:1のPd:Pb原子比が、最も適切であることが見い出されている。知られているように、Pdの測定は、一酸化炭素の化学吸着を用いて実施することができる。鉛化合物の代わりとして、他の遷移金属含有化合物、例えば亜鉛、錫、マンガン及び銅化合物、並びにパラジウムに対する配位機能を有する化合物、例えば硫黄化合物、とりわけスルフィド、チオール及びジメチルスルホキシド；アミン例えばピリジン、γ-コリジン、キノリン、キナリン及びビベリジン；ホスフィン；及び一酸化炭素が、アルキンのアルケンへの水素化のためのパラジウムの選択性を増大させるために用いることができる。被毒硫黄化合物は、本発明によるデヒドロイソフィートールのイソフィートールへの選択的水素化に特に適切である。例えば、1, 2-ビス-(2-ヒドロキシエチルチオ)エタンが、この目的のために用いられる場合、化合物の量に基づいてこの化合物の約0.005~約0.1重量%が、適切に用いられる。

【0022】この金属ガラスは、従来の担体触媒又は活性化金属触媒の使用に比べて、本発明の方法で多くの利点を有している。金属ガラスは、非多孔性であり、すなわち孔がない。したがって、これらの触媒の場合、従来の多孔性触媒系の孔のなかでの小さな拡散速度の問題は起こらない。しばしば、この拡散速度は、反応速度よりも相当小さく、その意味は、この触媒反応で形成

される生成物は、通常触媒上に相当長く留まる。この事実は、選択的反應を行う場合の欠点である。吸収孔のない金属ガラスの場合に、この問題はもちろん起こらない。

【0023】この金属ガラスの疑似金属熱伝導性は、発熱反応ばかりでなく、吸熱反応においても大きな利点である。本発明の方法において、例えば $\text{Pd}_{51}\text{Si}_{49}$ の使用は、一般に酸化物担体材料、例えばアルミニウム、シリコン及びチタン酸化物の低い熱伝導性のために過熱が起る、従来のパラジウム担体触媒に比べて、反応床を一定の温度にする。対策は、そのような過熱を避けるために良好な熱伝導のために、例えば溶媒での遊離体の大希釈により、行われねばならない。

【0024】以下の実施例は、本発明の方法を説明している。図1は、有機化合物の連続水素化のための管反応器を示している。

【0025】

【実施例】

実施例1. アレン：6，10，14，-トリメチル-4，5-ペンタデカジエン-2-オンを、図1に示した反応器中で連続的に6，10，14-トリメチル-ペンタデカン-2-オンへ水素化した。ステンレススチールからなる管反応器1、これはその表面上に2.5mm厚さのポリエチレンテトラフルオロエチレン被覆を有している。反応器の自由内径は、20mmである。薄片形態で非

晶質の $\text{Pd}_{51}\text{Si}_{49}$ の74gを触媒2として反応器中に充填した。この薄片は液体窒素の温度でリボン様材料を粉碎することにより得た。薄片の平均直径は、5mmであり、厚さは20 μm であり、その熱密度は、2.5g/cm³である。触媒層は、二つのフリット(frit)5及び6の間に置かれた。攪拌機7は、反応の上部に配置した。

【0026】水素化は、溶媒として二酸化炭素を用いて140bar(14MPa)の圧力で行われた。二酸化炭素は、反応器中の条件下で臨界状態で存在した。化合物3、水素及び二酸化炭素を、反応器の上部から触媒充填物の上に導入した。反応混合物を触媒充填物の上で加熱マントル4を用いて、140~200℃の必要反応温度に加熱した。触媒充填物を通して通過させた後、反応混合物をコンデンサー8で冷却し、溶媒の二酸化炭素及び未消費の水素から脱圧器9により生成物を分離した。

【0027】反応生成物をガスクロマトグラフィ(GC)により分析した。表1に、1,630分の期間にわたる連続水素化のそれらの測定結果を示した。これにおいて、2.04モルの化合物及び21.42モルの水素を、1時間当たり反応器に加えた。生成物、6，10，14-トリメチル-ペンタデカン-2-オンの空一時収率は、123mol/リットル・時間(mol/lh)であった。

【0028】

【表1】

表1

時 間 [分]	CO ₂ [g/h]	温 度 [°C]	生成物 [GC %]
0	1200	192	88.9
50	1200	192	88.9
140	1200	192	89.2
225	1200	192	88.9
280	1200	192	89.0
340	1200	181	88.0
395	1200	181	88.1
445	1200	181	86.8
480	900	166	87.5
520	900	166	86.0
565	900	155	86.3
645	900	155	86.6
765	600	166	86.1
885	300	160	88.2
1005	0	154	88.3
1125	300	159	87.9
1245	600	162	85.9
1365	900	165	84.9
1505	600	163	87.2
1545	0	142	88.6
1585	0	142	88.0
1630	0	142	89.0

【0029】実施例2. アルキン：3，7，11，15
 -テトラメチル-1-ヘキサデシン-3-オール（デヒ
 ドロイソフィートール）の、アルケン：3，7，11，1
 5-テトラメチル-1-ヘキサデセン-3-オール（イ
 ソフィートール）への水素化のために、実施例1の反応器
 を用いた。この反応器は、粉碎されたPd₁₁Si₁₉の8
 0gを充填した。反応圧は、140bar（140MPa）で

あった。

30 【0030】表2に、生成混合物のガスクロマトグラフ
 イ分析、及び同様に形成されたアルカン：3，7，1
 1，15-テトラメチル-1-ヘキサデカン-3-オー
 ルのそれぞれの空-時収率を示した。

【0031】

【表2】

表2

水素化条件				生成混合物の分析			
時 間 分	H ₂ mol/h	アルキン mol/h	温 度 °C	アルキン GC%	アルケン GC%	アルカン GC%	RTY
67	1.8	0.36	129	0.0	0.5	96.9	22
102	1.8	0.36	129	0.0	0.4	96.8	22
189	2.7	0.54	135	0.0	0.4	96.6	33
202	2.7	0.54	135	0.0	0.4	96.5	33
253	3.6	0.72	141	0.0	0.3	95.9	44
292	3.6	0.72	141	0.0	0.4	96.3	44
361	4.5	0.90	147	0.0	0.5	95.5	54
375	4.5	0.90	147	0.0	0.3	95.1	54
89	2.3	0.90	149	0.0	0.4	95.5	
109	2.3	0.90	149	0.0	0.4	95.8	
195	1.5	0.90	149	1.3	20.8	74.7	
207	1.5	0.90	149	1.5	22.9	72.4	
265	1.1	0.90	143	5.4	27.8	63.8	
274	1.1	0.90	143	9.8	32.9	54.5	
318	1.1	1.26	144	22.6	33.9	41.0	
327	1.1	1.26	144	26.4	34.1	37.0	
392	1.1	1.62	145	27.2	33.5	36.9	
398	1.1	1.62	145	27.0	33.4	37.1	
430	1.1	0.90	131	11.5	29.3	56.8	
527	1.1	0.90	131	11.3	29.9	56.2	

RTY: mol/lhでの空一時間収量

【0032】実施例3. デヒドロイソフィトールを、前述した管反応器(図1)中で、選択的にイソフィトールへ水素化した。この目的のために、Pd₁₁Si₁触媒を鉛化合物で被毒した。粉碎された金属ガラスを室温3時間の間エタノール中の酢酸鉛の過飽和溶液で覆った。溶液を注ぎ出した後、薄片を真空中で乾燥し、その後3時間の間水素ガス雰囲気下で保持し、続いて脱イオン水で

洗浄した。

【0033】水素化のために、このようにして処理した薄片48.3gを反応器中に充填した。表3に、反応条件及び生成混合物の分析結果を示した。

【0034】

【表3】

表3

水素化条件					生成混合物の分析			
時 間 分	CO ₂ g/h	H ₂ mol/h	遊離体 mol/h	温 度 °C	遊離体 GC%	アルケン GC% RTY		アルカン GC %
80	1200	3.2	1.6	84	0.0	87.9	75	9.8
195	1200	3.0	1.6	84	0.0	90.2	75	6.7
330	1200	2.8	1.6	84	0.0	90.9	75	6.2
430	1200	2.7	1.6	84	0.0	90.8	75	6.1
480	1200	2.5	1.6	83	0.0	91.1	75	6.2
95	1200	3.2	1.6	79	0.2	90.9	75	6.7
220	1200	3.0	1.6	78	0.2	91.2	75	6.5
360	1200	2.8	1.6	78	0.5	91.0	75	5.8
430	1200	2.7	1.6	77	0.8	90.9	75	5.9
480	1200	2.5	1.6	74	4.2	88.6	75	5.3
90	840	2.8	1.6	97	0.5	87.8	75	9.5
200	840	2.7	1.6	97	0.0	89.5	75	8.2
305	840	2.5	1.6	96	0.0	90.3	75	8.6
400	840	2.4	1.6	97	0.0	90.7	75	7.0
470	840	2.3	1.6	95	0.4	91.1	75	7.1
235	840	2.7	1.6	95	0.7	89.3	75	8.1
325	840	2.7	1.5	91	0.3	90.5	70	7.2
415	840	2.7	1.4	88	0.1	91.1	65	6.8
475	840	2.7	1.3	84	0.1	90.3	60	7.6

RTY: mol/lhでの空-時収量

【0035】実施例4. 実施例3の水素化の選択性を増大させるために、更に鉛で被毒したPd₈₁Si₁₉合金を触媒として再度使用した。更に、この触媒を硫黄化合物で被毒した。この目的のために、1, 2-ビス-(2-ヒドロキシエチルチオ)エタンを遊離体の中に導入した。正確な実験条件及び結果を表4に示した；したがって、これは、パラジウム担体触媒上での水素化との比較である。

【0036】比較試験

実施例4と類似に、従来のパラジウム担体触媒上でデヒドロイソフィトールをイソフィトールへ水素化した。この触媒は、有機官能性ポリシロキサン担体上にパラジウム4重量%及び鉛4重量%を含む。この触媒は、ドイツ特許4110706に記載されている。実験結果及び結果を表4に示した。

【0037】

【表4】

表4

デヒドロイソフィトールのイソフィトールへの連続水素化

	実施例 4	比較例
触媒	Pd ₈₁ Si ₁₉	4 wt.% Pd + 4 wt.% Pb
触媒重量 [g]	44	34
触媒容積 [cm ³]	20	120
Pd-有効領域 [m ²]	0.5	40
遊離体/用量 [g/h]	460	430
+ 1wt.% 硫黄化合物		
CO ₂ [g/h]	660	1980
H ₂ -圧 [bar]	140	140
温度 [°C]	110	110
収率 [%]	97	97
空-時収量 [kg/lh]	23	4

【図面の簡単な説明】

【図1】水素化反応の流れを示した模式図である。

【符号の説明】

1. 反応器
2. 触媒
3. 遊離体

20* 4. 加熱マントル

5及び6. フリット

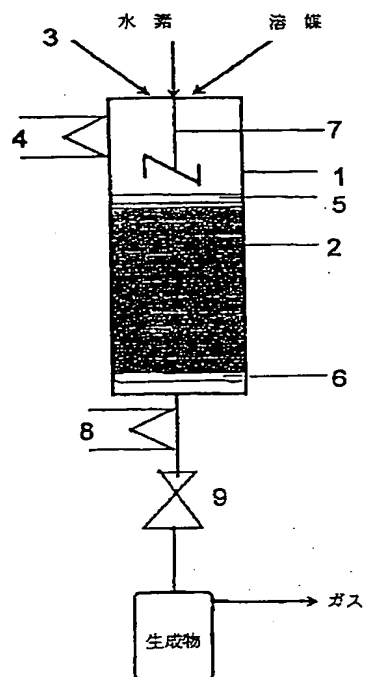
7. 攪拌機

8. コンデンサー

9. 脱圧機

*

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 0 7 C 29/17		C 0 7 C 29/17
33/025		33/025
45/62		45/62
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 クラウス・レーレン
ドイツ連邦共和国、デー-63739 アッシ
ャフェンブルク、グリュネヴァルトシュ
トラーセ 3

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**